

PRODUCTION OF Zn-Ni ALLOY ELECTROPLATED STEEL SHEET EXCELLENT IN SPOT WELDABILITY

Patent number: JP6116780
Publication date: 1994-04-26
Inventor: YAMAZAKI FUMIO; others: 01
Applicant: NIPPON STEEL CORP
Classification:
- **international:** C25D5/26
- **european:**
Application number: JP19910030205 19910225
Priority number(s):

Report a data error here

Abstract of JP6116780

PURPOSE: To improve the corrosion resistance and spot weldability of a steel by sheet plating it at prescribed current density in a Zn-Ni alloy electroplating bath contg. trace of Sb and a phthalic ester compound and controlling the form of the crystals of the plating.

CONSTITUTION: A Zn-Ni alloy plating bath contg., by ppm, 0.5 to 3 Sb and 10 to 200 phthalic ester compound (such as dioctyl phthalate, dilauryl phthalate or the like) is prepd. In this Zn-Ni alloy plating bath, the steel sheet is electroplated at 10 to 150A/dm² current density to obtain granular plating crystals, e.g. having 1 to 3μm diameter. The Zn-Ni alloy plating constituted of the same crystals reduces current value and pressurizing force required for spot welding.

Data supplied from the esp@cenet database - Patent Abstracts of Japan

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-116780

(43) 公開日 平成6年(1994)4月26日

(51) Int.Cl.⁵

C 2 5 D 5/26

識別記号

G

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 有 請求項の数 1 (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平3-30205

(22) 出願日 平成3年(1991)2月25日

(71) 出願人 000006655

新日本製鐵株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6番3号

(72) 発明者 山崎 文男

千葉県君津市君津1番地 新日本製鐵株式会社君津製鐵所内

(72) 発明者 新藤 芳雄

千葉県君津市君津1番地 新日本製鐵株式会社君津製鐵所内

(74) 代理人 弁理士 茶野木 立夫 (外1名)

(54) 【発明の名称】 スポット溶接性に優れたZn-Ni系合金電気めっき鋼板の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 本発明はZn-Ni系合金めっきの結晶形態をコントロールすることにより、スポット溶接性に優れた自動車、家電用途に好適なZn-Ni系合金めっき鋼板の製造方法を提供するものである。

【構成】 Zn-Ni系合金電気めっき鋼板の製造に際して、Zn-Ni系合金めっき浴中にSbを0.5~3ppmとフタル酸エステル化合物を10~200ppm含有させて、電流密度10~150A/dm²で鋼板に電気めっきを行なうことを特徴とするスポット溶接性に優れたZn-Ni系合金電気めっき鋼板の製造方法。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 Zn-Ni系合金電気めっき鋼板の製造に際して、Zn-Ni系合金めっき浴中にSbを0.5～3ppmとフタル酸エステル化合物を10～200ppm含有させて、電流密度10～150A/dm²で鋼板に電気めっきを行なうことを特徴とするスポット溶接性に優れたZn-Ni系合金電気めっき鋼板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は優れたスポット溶接性を有し、自動車や家電用として好適なZn-Ni系合金電気めっき鋼板の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】冷延鋼板の耐食性や塗装後耐食性を向上させ、加工性を損なわずに量産できる表面処理鋼板として電気亜鉛めっき鋼板が汎用されていることは周知である。近年では寒冷地帯における冬の道路凍結防止用の散布岩塩に対する自動車の防錆対策として亜鉛めっき鋼板の使用が試みられ、苛酷な腐食環境での高度な耐食性が要求されている。亜鉛めっき鋼板の耐食性の向上要求に対しては、亜鉛のめっき量（付着量）の増加という手段があるが、これは溶接性や加工性の点で問題が多い。そこで亜鉛自身の溶解を抑制し亜鉛めっきの寿命を延ばす方法として、多くの合金めっきが提案されている。これらの多くはFe、Co、Niといった鉄族金属を合金成分として含有するZn系合金めっきである。

【0003】この内、Zn-Ni系合金めっき鋼板は、特に未塗装耐食性に優れ、塗装後性能や加工性、溶接性も良好なことから、自動車用防錆鋼板を始めとして広く使用されている。しかしながら、要求品質の全てを十分に満たすものではないことから、例えば特開平2-70089号公報では化成処理性に優れたZn系合金めっきの製造方法、特開平2-70091号公報では耐衝撃密着性に優れたZn-Ni合金めっき鋼板など、特定の性能を向上させるための種々の技術が開示されている。最近の動向として、自動車、家電用途を中心に省略化、省エネルギー化のために、より低い電流値、加圧力でスポット溶接が可能なスポット溶接性に優れたZn-Ni系合金めっき鋼板が望まれている。これに対しては、例えば特開平2-47293号、47294号公報の如く、上層にZnの酸化物を形成させる方法が開示されているが、電気めっき工程にさらに酸化物形成工程が加わるため、作業が煩雑化し、生産面で問題がある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】Zn-Ni系合金めっき鋼板のスポット溶接性を向上させるためには、Zn-Ni系合金めっきそのものにスポット溶接性の向上機能を付与する必要がある。Zn-Ni系合金めっきは純Znめっきに比較して融点が高いので、スポット溶接時の電極チップとめっき層間の通電経路は純Znめっきに比

2

べて広がりにくい。そのため、純Znめっきよりはスポット溶接性は良好である。本発明者らは、これをさらに向上させるためには、Zn-Ni系合金めっきの結晶形態を制御する必要があると推定した。すなわち、Zn-Ni系合金めっきは、Zn-Niの合金相である γ 相が形成されるNi含有率において高度の耐食性を発揮するが、高耐食性が発現されるNi含有率範囲におけるめっきの結晶形態は緻密で粗度が小さいため、スポット溶接時には電極チップとめっき層が面接触する。この接触面積を小さくすることができれば、溶接に必要な電流値や加圧力を低減させることができる。そのためには、緻密で粗度が小さいZn-Ni系合金めっきの結晶を粗粒化する必要がある。そこで本発明者らは、Zn-Ni系合金めっきの結晶を粗粒化する方法について鋭意検討した結果、本発明に到った。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明の要旨は、Zn-Ni系合金電気めっき鋼板の製造に際して、Zn-Ni系合金めっき浴中にSbを0.5～3ppmとフタル酸エステル化合物を10～200ppm含有させて、電流密度10～150A/dm²で鋼板に電気めっきを行なうことを特徴とするスポット溶接性に優れたZn-Ni系合金電気めっき鋼板の製造方法である。

【0006】

【作用】本発明の特徴は、Zn-Ni系合金めっき浴に微量のSb（アンチモン）とフタル酸エステル化合物を含有させて電気めっきを行なう点である。Zn-Ni系合金めっき鋼板の耐食性はNi含有率に支配され、 γ Zn-Ni相が形成され、 α Ni相が形成されない範囲、すなわちNi含有率5～20%で高耐食性を発揮し、10～15%の γ 単相領域においては特に優れた耐食性を発揮する。

【0007】 γ 相のめっき結晶は緻密で粗度が小さいので、スポット溶接時に電極チップとめっき層が面接触するため、スポット溶接に必要な電流値や加圧力を低減できない。

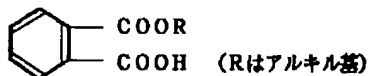
【0008】ところが、Zn-Ni系合金めっき浴の中にSbとフタル酸エステル化合物を微量添加し、適当な条件で電解することにより、直径が1～3 μ の粒状のめっき結晶が得られる。この粒状結晶はめっき表層のみに形成され、粒状結晶の下にはZn-Ni系合金めっき本来の緻密な結晶が形成される。めっき表層にかかる粒状結晶が形成されたZn-Ni系合金めっきにおいては、スポット溶接の電極チップとめっき層の接触面積が小さくなるため、緻密で低粗度の従来のZn-Ni系合金めっきに比較して、スポット溶接に必要な電流値や加圧力を低減させることができる。例えば電流値を1～3割、加圧力を2～3割低減させることができる。このような結晶形態の変化に伴ない耐食性の劣化が懸念されるところであるが、Ni含有率を耐食性良好域に制御しておけ

ば耐食性劣化については、無視しうるレベルである。

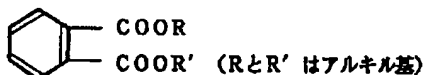
【0009】Sbの添加量は0.5～3ppm、フタル酸エステル化合物の添加量は、10～200ppmが適当である。それぞれ、下限未満では結晶形態への影響が顕著でなく、上限を超えると耐食性劣化が無視できなくなるので、好ましくない。より好ましい範囲は、Sbが1～3ppm、フタル酸エステル化合物が20～100ppmである。フタル酸エステル化合物とは、次に示すモノエステル、

【0010】

【化1】



もしくはジエステル



【0011】をさし、特にフタル酸ジエステル類が有効である。フタル酸ジエステル類の中でも、

R=R'=C₄H₉であるフタル酸ジブチル

R=R'=C₈H₁₇であるフタル酸ジイソオクチル、またはフタル酸ジオクチル

R=R'=C₁₀H₂₁であるフタル酸ジイソデシル、またはフタル酸ジデシル

R=R'=C₁₂H₂₅であるフタル酸ジラウリル

R=C₈H₁₇, R'=C₁₀H₂₁であるフタル酸デシルイソオクチルがとりわけ効果が大きい。

【0012】Sbとフタル酸エステル化合物を添加しためっき浴から、上記のZn-Ni系合金めっきを得るためには、さらに電流密度10～150A/dm²とする必要がある。Sbとフタル酸エステル化合物は電解時に陰極である鋼板面に吸着してZn-Niの電析に影響を及ぼすものと推定されるが、微量であるため、高電流密度では拡散律速となり、Zn-Niの電析に追従できなくなり、したがって結晶形態への作用が低下する。このような理由から、電流密度の上限は150A/dm²とする。また生産効率の面から、10A/dm²以下の低電流密度は好ましくない。

【0013】本発明で対象とするZn-Ni系合金めっきとは、主としてNiを含有するZnめっきであり、具体的にはZn-Ni、あるいはZn-Ni-Co、Zn-Ni-Fe、Zn-Ni-Cr、Zn-Ni-Fe-CrなどZn-Niに他の金属成分を含有するものを指す。Ni含有率は5～20重量%が好ましい。5重量%未満では耐食性が不足し、20重量%を超えると加工性が劣化するので好ましくない。より好ましい範囲は10～15重量%である。Ni以外の金属成分は、総量で5重量%未満が好ましく、5重量%以上ではNiの効果が

減殺されるので好ましくない。付着量については10～50g/m²が好ましい。

【0014】めっき浴に関しては、金属イオン濃度、pH、浴温などについては特に制約はなく、例えばZn²⁺、Ni²⁺イオンを全濃度で0.5～2.5モル/l、pH0.5～6、浴温40～70℃の硫酸酸性浴、もしくは塩化物浴を用いることができるが、不溶性電極を用いることができる硫酸酸性浴の使用が有利である。めっき浴中には、必要に応じてFe²⁺、Co²⁺、Cr³⁺イオンなどを少量含有させてもよく、電導度を高めるために、Na⁺、NH₄⁺、K⁺、Mg²⁺イオンなどの無関係塩を添加してもよい。液流速については、Sbとフタル酸エステル化合物の添加効果を鋼板上に均一に発揮させるために、10～200m/minとすることが好ましい。

【0015】

【実施例】板厚0.8mmの冷延鋼板（深絞り用低炭素鋼板）を、アルカリ脱脂し、5%硫酸水溶液で酸洗した後、種々のめっき条件で付着量30g/m²のZn-Ni系合金めっきを行なった。めっき浴としては硫酸酸性浴を用い、これにSb（酸化アンチモン：Sb₂O₃）を使用）とフタル酸エステル化合物を添加した。こうして得られたZn-Ni系合金めっき鋼板のめっき組成を分析し、スポット溶接性と耐食性を評価した。これらをまとめて表1に示した。表1におけるフタル酸エステル化合物は以下の通りである。

A：フタル酸ジブチル

B：フタル酸ジオクチル

C：フタル酸ジデシル

D：フタル酸ジラウリル

E：フタル酸デシルイソオクチル

また、スポット溶接性と耐食性の評価方法を以下に示す。

(1) スポット溶接性

先端径6mmφのCF型電極を用い、加圧力150kg、200kg、通電時間10サイクルで、スポット溶接を行ない、4.5mm径のナゲットを形成する電流値で評価した。

加圧力150kgでナゲット形成電流が6kA未満：◎

加圧力150kgでナゲット形成電流が6～8kA：○

加圧力200kgでナゲット形成電流が6～8kA：×

(2) 耐食性

めっきのまま塩水噴霧試験（JIS Z2371）を500時間行なった時の赤錆発生面積で評価した。

赤錆発生面積1%未満：◎

1～5%：○

5%超：×

表1において、本発明例1～2は比較例1と対比される。本発明例1～2は、めっき浴中にSb及びフタル酸エステル化合物が添加されていない比較例1に比べて、スポット溶接性が良好であり、耐食性も同等である。本

発明例3～8は比較例2～7と対比される。本発明例3～8は、めっき浴中にSb及びフタル酸エステル化合物が添加されていない比較例2、あるいはSbもしくはフタル酸エステル化合物のいずれかが添加されていない比較例3、4に比べて、スポット溶接性が良好であり、耐食性も同等である。

【0016】しかし、比較例5、6のようにめっき浴中のSbもしくはフタル酸エステル化合物が多すぎると、耐食性は劣化する。また、比較例7のように、めっき浴*

*中に適当量のSb及びフタル酸エステル化合物が添加されていても電流密度が高すぎると、スポット溶接性に効果がない。少量のCo、Fe、Crを含む本発明例13～15と他の本発明例も、Sb及びフタル酸エステル化合物の添加によるスポット溶接性の向上効果は明らかであり、耐食性の低下も認められない。

【0017】

【表1】

区分	No	め っ き 浴 組 成				pH	浴 温 (°C)
		Zn ²⁺ (g/l)	Ni ²⁺ (g/l)	Sb (ppm)	フタル酸エステル 化合物 (ppm)	その他 (g/l)	
本 発 明 例	1	30	30	2	A 30	NH ₄ ⁺ 14	60
	2	30	30	1	A 100	NH ₄ ⁺ 14	60
	3	35	45	2	B 50	Na ⁺ 32	60
	4	35	45	0.5	B 10	Na ⁺ 32	60
	5	35	45	3	B 20	Na ⁺ 32	60
	6	35	45	2	B 50	Na ⁺ 32	60
	7	35	45	2	B 100	Na ⁺ 32	60
	8	35	45	1	B 200	Na ⁺ 32	60
	9	40	55	2	C 30	K ⁺ 22	50
	10	40	55	1	C 100	K ⁺ 22	50
	11	20	15	0.5	D 30	Mg ²⁺ 10	50
	12	60	80	3	E 20	Mg ²⁺ 10	50
	13	35	45	2	B 50	Co ²⁺ 10 Na ⁺ 16	60
	14	35	45	2	B 50	Fe ²⁺ 10 Na ⁺ 16	60
	15	35	45	2	B 50	Cr ³⁺ 5 Na ⁺ 16	60
比 較 例	1	30	25	—	—	NH ₄ ⁺ 14	60
	2	35	40	—	—	Na ⁺ 32	60
	3	35	45	—	B 50	Na ⁺ 32	60
	4	35	45	2	—	Na ⁺ 32	60
	5	35	45	3	B 100	Na ⁺ 32	60
	6	35	45	2	B 300	Na ⁺ 32	60
	7	35	45	2	B 50	Na ⁺ 32	60
	8	40	50	—	—	K ⁺ 22	50

【0018】

【表2】

表1-2

区分	No	電流密度 (N/dm ²)	液流速 (m/min)	めっき組成		スポット 溶接性	耐食性
				Ni (重量%)	その他 (重量%)		
本 発 明 例	1	30	60	9		◎	◎
	2	70	60	9		◎	○
	3	50	90	11		◎	◎
	4	30	90	13		○	◎
	5	100	90	12		◎	○
	6	150	90	10		◎	◎
	7	70	90	12		◎	◎
	8	10	90	11		◎	○
	9	70	30	12		◎	◎
	10	30	30	10		◎	◎
	11	70	120	11		○	◎
	12	30	120	9		◎	○
	13	100	90	11	Co 1	◎	◎
	14	30	90	12	Fe 0.5	◎	◎
	15	70	90	11	Cr 0.1	◎	◎
比 較 例	1	30	60	9		×	◎
	2	50	90	11		×	◎
	3	50	90	11		×	◎
	4	50	90	11		×	◎
	5	70	90	12		◎	×
	6	70	90	12		◎	×
	7	200	90	10		×	◎
	8	70	30	10		×	◎

【0019】

【発明の効果】本発明のZn-Ni系合金電気めっき鋼板の製造方法によれば、Zn-Ni系合金めっき本来の高耐食性を維持しつつ、スポット溶接性を向上させるこ

とが可能であり、より優れたスポット溶接性を要求される自動車、家電用途に好適なZn-Ni系合金電気めっき鋼板を提供することができる。

【手続補正書】

【提出日】平成3年5月30日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0018

【補正方法】変更

【補正内容】

【0018】

【表2】

表1-2

区分	No	電流密度 (A/dm ²)	液流速 (m/min)	めっき組成		スポット 溶接性	耐食性
				Ni (重量%)	その他 (重量%)		
本 発 明 例	1	30	60	9		◎	◎
	2	70	60	9		◎	○
	3	50	90	11		◎	◎
	4	30	90	13		○	◎
	5	100	90	12		◎	○
	6	150	90	10		◎	◎
	7	70	90	12		◎	◎
	8	10	90	11		◎	○
	9	70	30	12		◎	◎
	10	30	30	10		◎	◎
	11	70	120	11		○	◎
	12	30	120	9		◎	○
	13	100	90	11	Co 1	◎	◎
	14	30	90	12	Fe 0.5	◎	◎
	15	70	90	11	Cr 0.1	◎	◎
比 較 例	1	30	60	9		×	◎
	2	50	90	11		×	◎
	3	50	90	11		×	◎
	4	50	90	11		×	◎
	5	70	90	12		◎	×
	6	70	90	12		◎	×
	7	200	90	10		×	◎
	8	70	30	10		×	◎